

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) PATENT APPLICATION PUBLICATION GAZETTE (A)

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Patent Publication No.:

2 - 24963

(43) Publication Date: 1/26/1990

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	Ind. Mark	Processing No.
H 01 M	4 / 42	7239 - 5H
	4 / 24	7239 - 5H

Examination Status: Unexamined; Number of Claims: 2 (4 Total Pages)

(54) Title of Invention: Alkaline Storage Battery and Zinc Electrode Therefor

(21) Application No.: 63 - 174602

(22) Application Date: 7/13/1988

(72) Inventor: Sanehiro Furukawa

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Kenji Inoue

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Mitsuzo Nogami

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(72) Inventor: Mikiaki Tadokoro

Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(71) Applicant: Sanyo Electric Co., Ltd.

2 - 18 Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka

(74) Representative: Takuji Nishino, Patent Attorney, and 1 other

SPECIFICATIONS

1. Title of Invention

Alkaline Storage Battery and Zinc Electrode Therefor

2. Scope of Claims

(1) A zinc electrode, for use in an alkaline storage battery, which is made up of a metallic zinc substituted with at least one type of indium or thallium on the surface thereof and has an average particle size of 10  $\mu$ m or more, and a zinc oxide having an average particle size of 1  $\mu$ m or less.

(2) An alkaline storage battery consisting a zinc electrode which is made up of a metallic zinc substituted with at least one type of indium or thallium on the surface

thereof and has an average particle size of 10  $\mu\text{m}$  or more and a zinc oxide that has an average particle size of 1  $\mu\text{m}$  or less, a positive electrode, and an alkaline electrolyte.

### 3. Detailed Description of Invention

#### (a) Field of Industrial Use

The present invention is related to a zinc electrode, for use in an alkaline storage battery, which uses zinc as its active substance, and an alkaline storage battery incorporating the same, which is used in nickel - zinc storage batteries, silver - zinc storage batteries, and the like.

#### (b) Prior Art

The zinc that is used as the active material in negative electrodes is highly beneficial since it possesses a high energy density per weight unit and is inexpensive. An alkaline storage battery containing zinc possesses a high density of energy, produces a high moving voltage, and as such has given rise to expectations for the development of a new type of battery unit.

Nevertheless, when a this type of alkaline zinc storage battery is repeatedly charged and discharged, the shape of the negative electrode active material is transformed, and this in turn causes a reduction in the capacity of the battery. Metallic zinc is added as a discharge reserve to the negative electrode active material in order to maintain the capacity of the negative electrode as the active material changes shapes. A method for including metallic zinc as a discharge reserve in the negative electrode active material was disclosed in Japanese Patent Publication No. 59 - 42775. Namely, this patent described a zinc electrode which consisted of an additive such a indium or the like, a metallic zinc powder with an average particle size of 1 to 6  $\mu\text{m}$ , and a zinc oxide powder with an average particle size of 0.1 to 0.5  $\mu\text{m}$ . Under this method, the additive generated hydrogen and inhibited the growth of dendritic crystals, while the high mixture of zinc oxide powder and metallic zinc powder produced a zinc electrode with strong cyclical characteristics.

Nonetheless, the electrical conductivity becomes too great at the matrix of the active material when a fine metallic zinc powder is used, and the reaction at the surface of the electrode begins to dominate. This is not a problem when recharging is conducted at a sufficiently low current value, but when a rapid recharge is conducted outside the normal cycle, the reaction concentrates on the surface of the electrode, and as such the adhesion between the active material and the collector is negatively affect, while high densification advances on the surface of the zinc electrode, causing a reduction in battery performance.

This problem may be resolved through preliminary charging and discharging at low current values, but the necessity of such an operation in itself is problematic.

A zinc electrode which can endure rapid charges requires an electrode structure which consists of additives, a zinc oxide powder, and a comparatively larger metallic zinc powder. If the metallic zinc powder contains sufficiently large particles, the contact between the powder deteriorates, resulting in a less than large electrical conductivity at the matrix of the active material. As such, the reaction advances from the adhesion surfaces of the collector and active material, even with the initial rapid

charge, and high densification does not occur on the thin film of the active material or the surface of the zinc electrode, as it did in prior art.

(c) Issue Addressed by Invention

Metallic zinc powder with a large particle size is susceptible to the formation of dendritic crystals, resulting in short circuits within the battery. To resolve this, the metallic zinc may take the form of an alloy with indium, lead, tin, cadmium, thallium, or the like, as disclosed in Japanese Patent Publication No. 53 - 85349. Nonetheless this in itself does not sufficiently inhibit the formation of dendritic crystals.

The present invention takes into consideration the foregoing issues, and seeks to provide a zinc electrode for use in an alkaline storage battery which sufficiently inhibits the development of dendritic zinc even under harsh conditions, such as rapid recharges or the like, and provide an alkaline storage battery with strong cyclical characteristics.

(d) Means Taken to Address Issue

The zinc electrode for use in an alkaline storage battery as detailed in this invention consists of a metallic zinc substituted with at least one type of indium or thallium on the surface thereof and having an average particle size of 10  $\mu\text{m}$  or more, and a zinc oxide having an average particle size of 1  $\mu\text{m}$  or less.

Furthermore, the alkaline storage battery of the present invention consists of a zinc electrode made up of a metallic zinc substituted with at least one type of indium or thallium on the surface thereof and having an average particle size of 10  $\mu\text{m}$  or more and a zinc oxide having an average particle size of 1  $\mu\text{m}$  or less, a positive electrode, and an alkaline electrolyte.

(e) Effect

When either indium or thallium are present in the surface of a metallic zinc, the overvoltage (load transfer resistance) of the adhesion reaction increases in the metallic zinc on this surface. This action results in an electro deposition on the zinc electrode, which inhibits the formation of dendritic zinc.

In an alloy powder produced by dissolving metallic zinc with indium or thallium, the indium or thallium exists in the bulk of the powder, but not at the powder surface, and as such the effect of the foregoing action is extremely slight in comparison with the present invention.

A metallic zinc powder which has the surface substituted with indium or thallium makes it difficult to develop dendritic crystals, and as such it is possible to use a metallic zinc powder with large particle size. In addition, the electrical conductivity at the matrix of the active material does not become too great. This results in a zinc electrode which does not lose its characteristics, even when rapidly charged at the beginning of a cycle. The use of such a zinc electrode improves the cyclical characteristics of an alkaline storage battery.

(f) Example Embodiments

(Example Embodiment 1)

Metallic zinc particles with an average size of 20  $\mu\text{m}$  are dunked in a 0.1 mol indium chloride solution for two hours, then filtered out. Next the particles are dunked and rinsed in a 0.1 mol sodium hydroxide solution, and then desiccated to produce a

metallic zinc powder with indium added to the surface thereof. At this point in time the amount of indium added (substituted) is approximately 0.5% the weight of the metallic zinc powder.

Next, metallic zinc particles with an average size of 20  $\mu\text{m}$  are dunked in a 0.03 mol thallium chloride solution for two hours, filtered out, then dunked and rinsed in a 0.1 mol sodium hydroxide solution, and then desiccated to produce a metallic zinc powder with thallium added to the surface thereof. At this point in time the amount of thallium added is approximately 0.5% the weight of the metallic zinc powder.

In addition, metallic zinc particles with an average size of 20  $\mu\text{m}$  are dunked in a 0.03 mol thallium chloride solution for two hours, then dunked for an additional two hours in a 0.1 mol indium chloride solution, then thereafter undergo an identical operation to produce a metallic zinc powder with 0.5% indium and 0.5% thallium added thereto. Furthermore, a metallic zinc powder with indium, thallium and lead is produced in a similar manner.

Each of these metallic zinc powders are mixed with zinc oxide and an indium hydroxide additive at a mixture ratio of 30 : 68 : 2, then undergo PTFE dispersion, have water added thereto, and are mixed to produce a paste. This paste is pressure applied to the collector to produce a zinc electrode. The average particle size of the zinc oxide used therein is 1  $\mu\text{m}$  or less, and under normal conditions these types of particles are used. The zinc electrode using the metallic zinc substituted and added to with indium is zinc electrode A of the present invention. The zinc electrode using the metallic zinc substituted and added to with thallium is zinc electrode B of the present invention. The zinc electrode using the metallic zinc substituted and added to with indium and thallium is zinc electrode C of the present invention. And the zinc electrode using the metallic zinc substituted and added to with indium, thallium and lead is zinc electrode D of the present invention. In addition, the zinc electrode using the metallic zinc not substituted or added to with indium or thallium, and having an average particle size of 20  $\mu\text{m}$  is zinc electrode E of the comparison example.

These zinc electrodes are combined with sintered nickel electrodes, to produce ten cylinder sealed nickel zinc batteries each. These make up batteries a, b, c and d of the present invention, and battery e of the comparison example.

Next batteries a through e undergo charge and discharge cycle testing. The charging and discharging conditions call for repeated rapid charges in the form of a 120% charge at a current of 1C, and a subsequent 100% discharge at a current of 1C. The cycle life is determined when battery capacity falls to 60% its initial capacity.

Table 1 lists the cycle lives for batteries a through e, using zinc electrodes A through E under the foregoing conditions.

Table 1

	Zinc Electrode	Cycle Life (No. of Cycles)
Battery a of present invention	A: indium added	385
Battery b of present invention	B: thallium added	385
Battery c of present invention	C: indium & thallium added	410
Battery d of present invention	D: indium, thallium & lead added	400
Battery 3 of comparison example	E: unprocessed zinc used	55

As illustrated in Table 1, batteries a through d of the present invention all recorded lives in excess of 300 cycles, while battery e of the comparison example recorded an extremely short life of only 55 cycles. This is likely because the metallic

zinc without indium or thallium added thereto and with relatively large particle size, acts as the core for the development of dendritic crystals, causing internal short circuits.

(Example Embodiment 2)

Metallic zinc powders with average particle sizes of 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$  respectively are produced using the same method employed in Example Embodiment 1, with each having 0.5% indium and 0.5% thallium added to surfaces thereof.

Zinc electrodes and test batteries are prepared using the same methods as above, and the cycle lives of these batteries are tested in the same manner as in Example Embodiment 1. We then evaluated the particle size of the metallic zinc powders with indium and thallium added thereto based on cycle lives, and the results of these evaluation are contained in Fig. 1.

As shown in Fig. 1, the average particle size of the metallic zinc powder which produced the best results, even in rapid charging tests, was 10  $\mu\text{m}$  or less. Even at a large particle size of 200  $\mu\text{m}$ , the growth of dendritic crystals is sufficiently inhibited as long as the metallic zinc powder has indium and thallium added to the surface thereof.

(g) Effect of Invention

According to the present invention, even under harsh conditions, such as rapid charging or the like, the growth of dendritic zinc from the zinc electrode is inhibited to provide an alkaline battery with strong cyclical properties. As such the present invention has a high industrial value.

4. Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a graph illustrating the relationship between the average grain diameter of the metallic zinc powder forming the zinc electrode of the present invention, and the cyclical life of a storage battery.

Fig. 1

Vertical axis: Cycle Life (Number of Cycles)

Horizontal axis: Average Grain Diameter of Metallic Zinc Powder ( $\mu\text{m}$ )

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-24963

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 M 4/42  
4/24

識別記号

H

庁内整理番号

7239-5H  
7239-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池及びその亜鉛極

⑯ 特 願 昭63-174602

⑰ 出 願 昭63(1988)7月13日

⑱ 発 明 者	古 川	修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	井 上	健 次	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	野 上	光 造	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	田 所	幹 朗	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑳ 出 願 人	三洋電機株式会社			大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣			外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルカリ蓄電池及びその亜鉛極

## 2. 特許請求の範囲

① 少なくともインジウムあるいはタリウムの1種で、表面を置換した平均粒径10 $\mu$ m以上の金属亜鉛と、平均粒径1 $\mu$ m以下の酸化亜鉛とからなるアルカリ蓄電池用亜鉛極。

② 少なくともインジウムあるいはタリウムの1種で、表面を置換した平均粒径10 $\mu$ m以上の金属亜鉛及び平均粒径1 $\mu$ m以下の酸化亜鉛とからなる亜鉛極と、正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (1) 産業上の利用分野

本発明は、ニッケル亜鉛蓄電池や、銀-亜鉛蓄電池などに用いられる、活物質として亜鉛を使用するアルカリ蓄電池用亜鉛極及びその亜鉛極を備えたアルカリ蓄電池に関するものである。

## (2) 従来の技術

負極活物質として用いられる亜鉛は、単位重量あたりのエネルギー密度が大きく、かつ安価であるという利点があり、このような亜鉛を有してなるアルカリ亜鉛蓄電池は、高エネルギー密度であって作動電圧が高い等の特徴があるので、新型汎用電池としての期待が大きい。

ところが、この種のアルカリ亜鉛蓄電池では、充放電サイクルを繰り返すと、負極活物質形状が変化するために電池容量が低下する。活物質の形状変形が進行しても負極容量を維持させるためには、負極活物質中に放電リザーブとしての金属亜鉛を含有させておくのが効果的である。そこで負極活物質中に放電リザーブとしての金属亜鉛を含有させておく方法が、特開昭59-42775号公報に開示されている。すなわちここではインジウム等の添加剤と、平均粒径1 $\sim$ 6 $\mu$ mを有する金属亜鉛粉末と、平均粒径0.1 $\sim$ 0.5 $\mu$ mを有する酸化亜鉛粉末からなる亜鉛極が示されている。この方法によると、添加剤により、水素発生や樹枝状結晶の生長を抑え、また酸化亜鉛粉末と金属

亜鉛粉末の混合度も高く、優れたサイクル特性を有する亜鉛極が得られる。

ところが細かい金属亜鉛粉末を用いると、活物質マトリックスの電子伝導度が高くなりすぎ、電極表面での反応が支配的になる。その結果、充分低い電流値での充電では問題にならないが、サイクルが進まないうちに急速充電を行なうと、電極表面に反応が集中するため、活物質と集電体との密着性が悪くなり、また亜鉛極表面の高密度化が進行して電池特性が低下するという問題がある。

この問題は低い電流値で予備的に充放電を行なうことにより解決できるが、その操作を必要とすることがまた新たな問題となる。

以上の理由より急速充電に耐えられる亜鉛極という観点からは、添加剤と、酸化亜鉛粉末と、比較的粒径の大きな金属亜鉛粉末で、亜鉛極を構成する必要がある。しかしながら金属亜鉛粉末が充分大きいと、金属亜鉛粉末どうしの接触が悪くなり、その結果活物質マトリックスの電子伝導度はそれほど大きくならない。このために、サイクル

初期から急速充電を行っても、集電体と活物質の密着面部分から反応が進行し、従来のように活物質のはく離や亜鉛極表面の高密度化は生じなくなる。

#### Ⅰ 発明が解決しようとする課題

ところが粒径の大きな金属亜鉛粉末は、樹枝状結晶生長の核となりやすく、電池内内部短絡がおこりやすいという問題がある。そこで特開昭53-85349号公報に開示されているように、金属亜鉛をインジウム、鉛、スズ、カドミウム、タリウム等との合金にする方法がある。しかしこれらの方法においても、樹枝状結晶の生長を十分に抑えることはできない。

そこで本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであって、急速充電という過酷な条件下であっても、十分に樹枝状亜鉛生長が抑制されたアルカリ蓄電池用亜鉛極及びサイクル特性に優れたアルカリ蓄電池を提供しようとするものである。

#### Ⅱ 課題を解決するための手段

本発明のアルカリ蓄電池用亜鉛極は、少なくと

もインジウムあるいはタリウムの1種で表面を置換した平均粒径10 $\mu$ m以上の金属亜鉛と、平均粒径1 $\mu$ m以下の酸化亜鉛とからなることを特徴とするものである。

又、本発明のアルカリ蓄電池は、少なくともインジウムあるいはタリウムの1種で、表面を置換した平均粒径10 $\mu$ m以上の金属亜鉛及び平均粒径1 $\mu$ m以下の酸化亜鉛とからなる亜鉛極と、正極と、アルカリ電解液とを備えたことを特徴とする。

#### Ⅲ 作用

金属亜鉛表面上にインジウム、タリウムの少なくともどちらか一方の金属が存在すると、この表面上に金属亜鉛が電着する反応の過電圧(電荷移動抵抗)が増大する。この作用により亜鉛極において電着が均一となり、樹枝状亜鉛の生長が抑制される。

金属亜鉛と、インジウムまたはタリウムを溶融させて得る合金粉末については、インジウムやタリウムは粉末のバルク中に存在し、粉末表面には多く存在しないため、上記作用効果は本発明と比

較すると、極めて小さい。

このように表面をインジウムやタリウムで置換した金属亜鉛粉末は、樹枝状結晶が生長しにくいために、大きな金属亜鉛粉末を用いることが可能である。また活物質マトリックスの電子伝導度が大きくなりすぎることはない。このために、サイクル初期からの急速充電に対しても、特性低下の少ない亜鉛極が得られ、かかる亜鉛極を用いたアルカリ蓄電池のサイクル特性の向上が計られる。

#### Ⅳ 実施例

##### (実施例1)

平均粒径20 $\mu$ mの金属亜鉛粒子を、0.1モルの塩化インジウム溶液の中に2時間浸漬させた後、ろ過した。続いて0.1モルの水酸化ナトリウム溶液に浸漬させて水洗し、乾燥させて、インジウムを表面に付加した金属亜鉛粉末を得た。この時のインジウムの付加(置換)量は、金属亜鉛粉末の重量に対し、0.5%程度であった。

次に平均粒径20 $\mu$ mの金属亜鉛粒子を0.03モルの塩化タリウム溶液の中に2時間浸漬させた



後、ろ過し、以下同様に0.1モルの水酸化ナトリウム溶液に浸漬させて水洗し、乾燥させてタリウムを付加した金属亜鉛粉末を得た。この時のタリウムの付加量は、金属亜鉛粉末の重量に対し0.5%程度であった。

また平均粒径20 $\mu$ mの金属亜鉛粒子を、0.03モルの塩化タリウムの溶液の中に2時間浸漬させた後、更に0.1モルの塩化インジウムの溶液の中に2時間浸漬させ、以下同様の操作を行なって、インジウム及びタリウムをそれぞれ0.5%ずつ付加した金属亜鉛粉末を得た。更に同様にしてインジウム、タリウム及び鉛を付加した金属亜鉛粉末を得た。

これらそれぞれの金属亜鉛粉末と、酸化亜鉛と、添加剤としての水酸化インジウムを、30:68:2の割合で混合し、PTFEディスパージョンと水を加えて混練を行なってペーストを作成した。このペーストを集電体に圧着させて、亜鉛極を得た。尚、ここで用いた酸化亜鉛の平均粒径は1 $\mu$ m以下であって、通常この程度のものが用いられる。

ものである。

上記各条件の亜鉛極A~Eを用いた、電池a~eのサイクル寿命を第1表に示した。

第1表

	亜鉛極	サイクル寿命(回)
本発明電池a	A:インジウム付加	385
本発明電池b	B:タリウム付加	365
本発明電池c	C:インジウムタリウム付加	410
本発明電池d	D:インジウムタリウム鉛付加	400
比較電池e	E:未処理亜鉛使用	55

第1表に示した様に、本発明電池a~dは、全て300サイクル以上のサイクル寿命が得られているが、比較電池eのサイクル寿命は55サイクルと極端に短い。これは、インジウムまたはタリウム付加を行わない比較的粒径の大きな金属亜鉛を用いているために、この金属亜鉛が核となり、樹枝状の結晶が生長し、内部短絡を生じたものと考えられる。

#### (実施例2)

次に、平均粒径2 $\mu$ m、5 $\mu$ m、10 $\mu$ m、2

インジウムを置換、付加した金属亜鉛を用いた亜鉛極を、本発明亜鉛極A、タリウムを置換、付加した金属亜鉛を用いた亜鉛極を本発明亜鉛極B、インジウム及びタリウムを置換、付加した金属亜鉛を用いた亜鉛極を本発明亜鉛極C、インジウム、タリウム及び鉛を置換、付加した金属亜鉛を用いた亜鉛極を本発明亜鉛極Dとした。またインジウムもタリウムも付加していない平均粒径20 $\mu$ mの金属亜鉛を用いた亜鉛極を、比較例の亜鉛極Eとした。

これらの亜鉛極と焼結式ニッケル極とを組み合わせて、円筒密閉型のニッケル亜鉛電池をそれぞれ10セルずつ作成した。そして、それぞれ本発明電池a、b、c、d、及び比較電池eとした。

次にこれらの電池a~eを用いて、充放電サイクル試験を行なった。充放電条件は、1Cの電流で充電を120%行ない、その後ただちに1Cの電流で放電を100%行なうという急速充放電サイクルを繰り返し、電池容量が初期電池容量の60%以下になったところをサイクル寿命と定める。

0 $\mu$ m、50 $\mu$ m、100 $\mu$ m、200 $\mu$ mの金属亜鉛粉末に実施例1に示したのと同じ方法で、表面にインジウム及びタリウムを、それぞれ0.5%以上付加させた金属亜鉛粉末を得た。

以下同様の方法で、亜鉛極及び試験電池を作成し、また前記実施例1と同様の条件でサイクル試験を行なった。そしてそのサイクル寿命から、インジウム及びタリウムを付加させた金属亜鉛粉末の粒径の評価を行なった。その結果を、第1図に示した。

第1図の結果より、急速充電の試験においても、優れた特性を示す金属亜鉛粉末の平均粒径は、10 $\mu$ m以上であることがわかる。また金属亜鉛表面にインジウム及びタリウムを付加した金属亜鉛粉末であれば、200 $\mu$ mという大きな粒径を有する粒子であっても樹枝状結晶の生長が抑えられるために優れた特性が得られている。

#### (H) 発明の効果

本発明によれば、急速充放電サイクルという過酷な条件下であっても、亜鉛極からの樹枝状亜鉛

の生長が抑制でき、サイクル特性に優れたアルカリ電池を提供しうるので、その工業的価値は極めて大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る亜鉛極を構成する金属亜鉛粉末の平均粒径と、電池のサイクル寿命との関係を示す図である。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣 (外1名)

